

BEST AVAILABLE COPY

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C09D 163/00, 5/02, 5/03, 167/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/01609 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. Januar 1997 (16.01.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/02619		(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, JP, NO, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 18. Juni 1996 (18.06.96)		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(30) Prioritätsdaten: 195 23 084.1 26. Juni 1995 (26.06.95) DE			
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF LACKE UND FARBEN AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, D-48165 Münster (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): SACHARSKI, Lawrence [US/US]; 24626 Teppert, Eastpointe, MI 48021 (US). WOLTERING, Joachim [DE/DE]; Althausweg 121, D-48159 Münster (DE). CLARK, Peter [US/US]; 2969 Parkway Place, Hartland, MI 48353 (US).			
(74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Kaiserswerther Strasse 74, D-40878 Ratingen (DE).			

(54) Title: **AQUEOUS POWDER COATING DISPERSION FOR PACKING CONTAINERS**

(54) Bezeichnung: **WÄSSRIGE PULVERLACK-DISPERSION FÜR VERPACKUNGSBEHÄLTER**

(57) Abstract

The present invention concerns an aqueous powder coating dispersion based on epoxy resins and phenolic hardeners or carboxyl group-containing polyesters for coating packing containers. The powder coating dispersion comprises a solid powdery component (I) and an aqueous component (II), component (I) being a powder coating: 1) which comprises: A) at least one epoxy resin having an epoxide equivalent weight of between 300 and 5500; and B) at least one hardener having more than one phenolic hydroxyl group per molecule and a hydroxyl equivalent weight, relative to the phenolic OH groups, of between 100 and 500, preferably between 200 and 300; or C) at least one polyester with an acid number of between 25 and 120 mg KOH/g and an OH number of more than 10 mg KOH/g; and D) at least one epoxy resin with an epoxide equivalent weight of between 400 and 3000; and which 2) optionally comprises catalysts, auxiliary aids and additives typical of powder coatings, such as degassing agents, levelling agents, scavengers and antioxidants. Component (II) is the aqueous portion of the dispersion and contains: a) at least one non-ionic or anionic thickener, the non-ionic thickener preferably being a non-ionic associative thickener; and b) optionally catalysts, auxiliary aids, antifoaming agents, wetting agents, auxiliary dispersion aids, preferably carboxyl group-containing dispersants, antioxidants, biocides, small amounts of solvent, levelling agents, neutralizing agents, preferably amines and/or water-retention agents.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine wässrige Pulverlackdispersion auf der Basis von Epoxidharzen und phenolischen Härtern oder carboxylgruppenhaltigen Polyestern für die Beschichtung von Verpackungsbehältern, wobei sie aus einer festen, pulverförmigen Komponente (I) und einer wässrigen Komponente (II) besteht, wobei die Komponente (I) ein Pulverlack ist, 1) der A) mindestens ein Epoxidharz mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 300 bis 5500 und B) mindestens einen Härter mit mehr als einer phenolischen Hydroxylgruppe pro Molekül und einem Hydroxyl-Aquivalentgewicht, bezogen auf phenolische OH-Gruppen, von 100 bis 500, vorzugsweise 200 bis 300, oder C) mindestens einen Polyester mit einer Säurezahl von 25 bis 120 mg KOH/g und einer OH-Zahl > 10 mg KOH/g und D) mindestens ein Epoxidharz mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 400 bis 3000 enthält und 2) der ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, pulverlacktypische Additive wie Entgasungsmittel, Verlaufsmittel, Radikalfänger, Antioxidantien enthält und wobei die Komponente (II) der wässrige Anteil der Dispersion ist, der a) wenigstens einen nicht-ionischen oder anionischen Verdicker, wobei der nicht-ionische Verdicker vorzugsweise ein nicht-ionischer Assoziativ-Verdicker ist, und b) ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, Entschäumungsmittel, Netzmittel, Dispersionshilfsmittel, vorzugsweise carboxylgruppenhaltige Dispergiermittel, Antioxidantien, Biozide, geringe Mengen Lösemittel, Verlaufsmittel, Neutralisierungsmittel, vorzugsweise Amine und/oder Wasserrückhaltemittel enthält.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Oesterreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

5 **Wäßrige Pulverlack-Dispersion für Verpackungsbehälter**

Die vorliegende Erfindung betrifft eine wäßrige Pulverlack-Dispersion, die sich insbesondere als Überzug für Verpackungsbehälter eignet.

- 10 Für die Beschichtung von Verpackungsbehälter werden heute vorzugsweise Flüssiglacke verwendet. Diese verursachen zahlreiche Umweltprobleme aufgrund ihres Lösemittelgehaltes. Dies gilt auch für die Fälle des Einsatzes von Wasserlacken.
- 15 Es wird daher verstärkt versucht, diese Lacke durch lösungsmittelarme bzw. lösemittelfreie zu ersetzen. So werden beispielsweise zur Abdeckung von Dosen schweißnähten vielfach schon thermoplastische Pulverlacke eingesetzt. Diese Produkte werden durch teure Kaltvermahlung aus den entsprechenden Thermoplasten hergestellt.
- 20 Weiterhin sind aus der EP-B 119 164 duroplastische Pulverlacke für die Schweißnahtabdeckung von Metallbehältern, die zur Aufnahme von Lebensmitteln oder Getränken eingesetzt werden, bekannt. Diese duroplastischen Pulverlacke enthalten als Bindemittel ein Gemisch aus einem aromatischen Epoxidharz mit im Mittel maximal 2 Epoxidgruppen pro Molekül und aus einem aromatischen Epoxidharz mit im Mittel mehr als 2 Epoxidgruppen pro Molekül. Als Härter wird das Kondensationsprodukt des Bisphenol-A-Diglycidylethers mit Bisphenol A und/oder ein saurer Polyester auf der Basis Trimellithsäureanhydrid/aliphatisches Polyol eingesetzt.
- 25 Aus der EP-B-10 805 sind Pulverlacke für die Innenbeschichtung von Dosen bekannt, die einen Polyester mit endständigen Carboxylgruppen und einer OH-Zahl kleiner 10 mg KOH/g sowie ein Epoxidharz enthalten. Als Härtungskatalysator enthalten diese Pulverlacke Cholinlderivate. Die Pulverlacke weisen eine mittlere Teilchengröße zwischen 20 und 150 µm auf. In der EP-B-10 805 sind jedoch keine Hinweise enthalten, wie Doseninnenbeschichtungen erhalten werden können, die auch bei Schichtdicken \leq 15 µm geschlossene Filme liefern. Außerdem weisen diese Pulverlacke - bedingt durch die niedrige OH-Zahl des Polyesters - den Nachteil einer nur schlechten Vernetzung auf.

- 5 Entsprechend weist dieses System für die Praxis nicht akzeptable Trocknungszeiten von 10 bis 40 min bei 150 bis 220 °C auf, während die Trocknungszeit moderner Fabrikationsanlagen bei maximal 20 bis 30 s bei einer Objekttemperatur von 260 bis 280 °C liegt.
- 10 Aus der US-PS-4,497,837 sind Pulverlacke für die Innenbeschichtung von Dosen und Dosendeckeln bekannt, die ein Epoxidharz und aromatische Amine, Lewis-Säuren oder Säureanhydride als Härter enthalten. Die Pulverlacke weisen eine mittlere Teilchengröße zwischen 20 und 150 µm, bevorzugt 30 bis 70 µm auf. Nachteilig bei diesen Systemen ist die hohe Mindestschichtdicke von 38 µm zur Erzielung von Beschichtungen mit einer nicht zu großen Porigkeit. Außerdem weisen diese Pulverlacke den Nachteil auf, daß zur Aushärtung der beschriebenen Systeme Ofenverweilzeiten zwischen 5 und 12 min erforderlich sind.
- 15
- 20 Weiterhin sind aus der US-PS 3,962,486 Pulverlacke für die Innenbeschichtung von Dosen bekannt, die ebenfalls ein Epoxidharz und aromatische Amine, Epoxi-Amin-Addukte oder Säureanhydride enthalten. Durch Anwendung des Plasma-Sprühbeschichtungsverfahrens sind Beschichtungen herstellbar, die bereits bei geringen Schichtdicken von weniger als 13 µm die Anforderungen erfüllen, die üblicherweise an Innenbeschichtungen von Lebensmittelverpackungen gestellt werden. Damit die Applizierbarkeit mittels des Plasma-Sprühverfahrens gewährleistet ist, dürfen nur Pulverlacke eingesetzt werden, die eine maximale Teilchengröße \leq 100 µm sowie eine ausreichend niedrige Schmelzviskosität aufweisen.
- 25
- 30 Die Verwendung aminischer Härter führt jedoch zu einer unzureichenden Sterilisationsbeständigkeit der resultierenden Beschichtungen. Nachteilig ist ferner, daß mit Aminen gehärtete Epoxidharze zur Versprödung neigen und sehr schlechte Elastizitäten haben. Säureanhydrid-Härter weisen den Nachteil auf, daß sie stark reizend sind und daher bei der Formulierung der Pulverlacke besondere Vorsichtsmaßnahmen erforderlich sind.
- 35

Schließlich sind aus der US-PS 4,183,974 Pulverlacke für die Innenbeschichtung von Dosen bekannt, die ein Epoxidharz und einen

5 Aminhärter enthalten. Diese Pulverlacke weisen mittlere Teilchengrößen zwischen 1 und 100 µm, bevorzugt zwischen 1 und 10 µm auf. Die resultierenden Beschichtungen weisen zwar bereits bei Schichtdicken von \leq 13 µm die geforderte geringe Porosität auf, jedoch sind die resultierenden Beschichtungen verbessерungsbedürftig.

10 Die Ergebnisse mit Pulverlacken sind insgesamt bisher nicht zufriedenstellend, insbesondere sind zur Erzielung eines gleichmäßigen Aussehens erhöhte Schichtdicken erforderlich. Auf der anderen Seite bedingt der Einsatz von pulverförmigen Lacken eine andere Applikationstechnologie. Die für Flüssiglacke 15 ausgelegten Anlagen können daher hierfür nicht verwendet werden. Daher ist man bestrebt, Pulverlacke in Form wässriger Dispersionen zu entwickeln, die sich mit Flüssiglacktechnologien verarbeiten lassen.

20 Aus der US-Patentschrift 4,286,542 ist beispielsweise ein Verfahren bekannt, bei dem eine Pulverlack-Slurry verwendet wird, die sich für die Beschichtung von Automobilen eignet. Hierbei wird zunächst eine herkömmliche Pulverschicht auf die Karosserie aufgetragen und als zweite Schicht die Klarlack-Slurry. Bei diesem Verfahren lassen sich demgemäß nicht Aufträge mit herkömmlichen Flüssiglacktechnologien erreichen.

25 Im folgenden wird der Begriff Pulverlack-Dispersion als Synonym für Pulverlack-Slurry verwendet.

30 Die vorliegende Erfindung hat sich nunmehr die Aufgabe gestellt, eine wässrige Pulverlackdispersion auf der Basis von Epoxidharzen und phenolischen Härtern oder carboxylgruppenhaltigen Polyestern für die Beschichtung von Verpackungsbehältern zur Verfügung zu stellen, die sich mit der bisherigen Flüssiglacktechnologie auftragen lässt.

35 Diese Aufgabe wird gelöst durch eine wässrige Pulverlackdispersion bestehend aus einer festen, pulverförmigen Komponente I und einer wässrigen Komponente II, wobei die Komponente I ein Pulverlack ist,

5 1) der

- 10 A) mindestens ein Epoxidharz mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 300 bis 5500 und
B) mindestens einen Härter mit mehr als einer phenolischen Hydroxylgruppe pro Molekül und einem Hydroxyl-Äquivalentgewicht, bezogen auf phenolische OH-Gruppen, von 100 bis 500, vorzugsweise 200 bis 300 oder
C) mindestens einen Polyester mit einer Säurezahl von 25 bis 120 mg KOH/g und einer OH-Zahl > 10 mg KOH/g und
D) mindestens ein Epoxidharz mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 400 bis 3000 enthält und

15 2) der ggfs. Katalysatoren, Hilfsstoffe, pulverlacktypische Additive wie Entgasungsmittel, Verlaufsmittel, Radikalfänger, Antioxidantien enthält und

20

wobei die Komponente II der wäßrige Anteil der Dispersion ist, der

- 25

 - 1) wenigstens einen nicht-ionischen, vorzugsweise einen nicht-ionischen Assoziativ-Verdicker, oder einen anionischen Verdicker und
 - 2) ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, Entschäumungsmittel, Netzmittel, Dispersionshilfsmittel, vorzugsweise carboxylgruppenhaltige Dispergiermittel, Antioxidantien, Biozide, geringe Mengen Lösemittel, Verlaufsmittel, Neutralisierungsmittel, vorzugsweise Amine und/oder Wasserrückhaltemittel enthält.

30

Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Innenbeschichtung von Verpackungsbehältern, bei denen diese Pulverlacke appliziert werden.

35 Gegenstand der Erfindung ist schließlich auch die Verwendung der Pulverlack-Dispersion zur Innenbeschichtung von Verpackungsbehältern.

- 5 Die erfindungsgemäßen Pulverlacke zeichnen sich dadurch aus, daß Beschichtungen mit nur einer sehr geringen Schichtdicke von $\leq 15 \mu\text{m}$ die von den Dosenherstellern für Innenbeschichtungen geforderten Eigenschaften aufweisen. Insbesondere weisen diese Beschichtungen selbst bei einer geringen Schichtdicke von $\leq 15 \mu\text{m}$ die geforderte geringe Porosität auf. Ferner
10 zeichnen sich diese Beschichtungen durch eine gute Haftung, hohe Flexibilität und eine gute Pasteurisations- und Sterilisationsbeständigkeit aus.

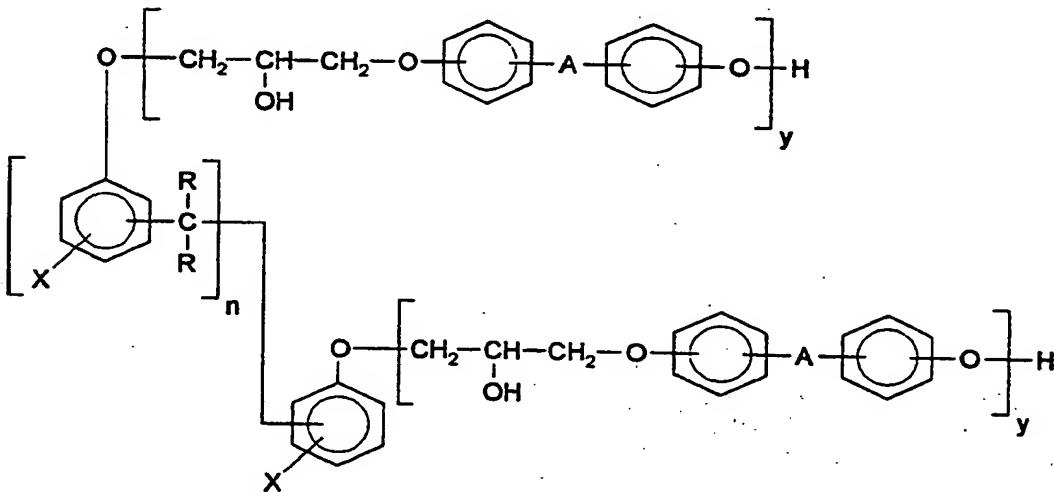
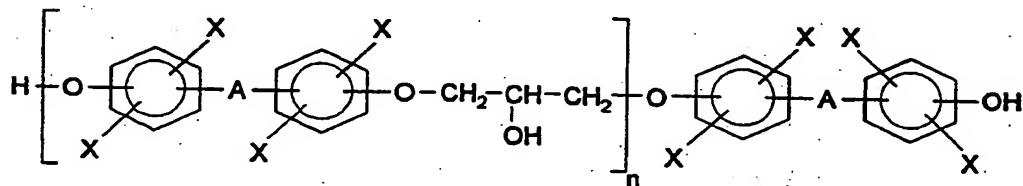
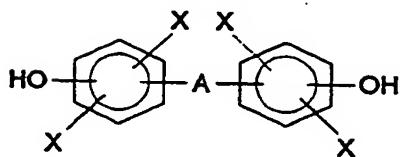
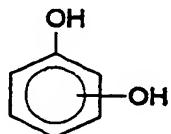
Im folgenden sollen nun zunächst die einzelnen Komponenten der erfindungsgemäßen Pulverlacke näher erläutert werden:

- 15 Die in den erfindungsgemäßen Pulverlacken eingesetzten Epoxidharze (Komponente A) sind feste Epoxidharze mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 300 bis 5500. Als Komponente A geeignet sind aromatische, aliphatische und/oder cycloaliphatische Epoxidharze. Bevorzugt werden aromatische
20 Epoxidharze auf Basis Bisphenol-A und/oder Bisphenol-F und/oder Epoxidharze vom Novolak-Typ eingesetzt. Besonders bevorzugt eingesetzte Epoxidharze auf Basis Bisphenol-A oder Bisphenol-F weisen ein Epoxidäquivalentgewicht von 500 bis 2000 auf. Besonders bevorzugt eingesetzte Epoxidharze vom Novolak-Typ weisen ein Epoxidäquivalentgewicht von 500 bis 1000 auf.
25 Epoxidharze auf Basis Bisphenol-A bzw. Bisphenol-F weisen dabei im allgemeinen eine Funktionalität von maximal 2 und Epoxidharze vom Novolak-Typ eine Funktionalität von im allgemeinen mindestens 2 auf. Jedoch können auch die Epoxidharze auf Basis Bisphenol-A bzw. Bisphenol-F durch Verzweigung, z.B. mittels Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit oder
30 anderer Verzweigungsreagenzien, auf eine Funktionalität von mehr als 2 gebracht werden.

Selbstverständlich können auch andere Epoxidharze, wie z.B. Alkylenglykoldiglycidylether oder deren verzweigte Folgeprodukte, mit
35 Alkylenglykolen flexibilisierte Epoxidharze auf Basis Bisphenol-A bzw. -F o.ä. eingesetzt werden. Ferner sind auch Mischungen verschiedener der genannten Epoxidharze geeignet.

- 5 Geeignete Epoxidharze sind beispielsweise die unter folgendem Namen im Handel erhältlichen Produkte: Epikote® 154, 1001, 1002, 1055, 1004, 100.7, 1009, 3003-4F-10 der Firma Shell-Chemie, XZ 86 795 und DER® 664, 667, 669, 662, 642U und 672U der Firma Dow sowie Araldit®, GT 6064, GT 7072, GT 7203, GT 7004, GT 7304, GT 7097 und GT 7220 der Firma Ciba Geigy.
- 10 Bevorzugt werden dabei FDA-zugelassene Epoxidharze eingesetzt.
- Als Härterkomponente B geeignet sind alle festen Verbindungen mit mehr als einer phenolischen OH-Gruppe, bevorzugt 1,8 bis 4 und besonders bevorzugt ≤ 15 3 phenolische OH-Gruppen pro Molekül und einem Hydroxyl-Äquivalentgewicht, bezogen auf OH-Gruppen von 100 bis 500, bevorzugt 200 bis 300.
- Bevorzugt werden als Härter solche auf Basis Bisphenol-A und/oder Bisphenol-F eingesetzt. Besonders bevorzugt wird als Härter das Kondensationsprodukt 20 des Diglycidylethers von Bisphenol-A bzw. Bisphenol-F mit Bisphenol-A bzw. Bisphenol-F, insbesondere das Kondensationsprodukt mit einem auf phenolische Hydroxylgruppen bezogenen Äquivalentgewicht von 220 bis 280. Diese Kondensationsprodukte werden üblicherweise hergestellt durch Umsetzen von i.a. überschüssigem Bisphenol mit einem Bisphenol-
- 25 Diglycidylether in Gegenwart eines geeigneten Katalysators. Bevorzugt wird das Kondensationsprodukt hergestellt durch Umsetzen des Diglycidylethers mit dem Bisphenol im Gewichtsverhältnis von 0,5 bis 2. Diese Härter auf der Basis dieser Kondensationsprodukte des Bisphenol-Diglycidylethers mit einem Bisphenol weisen im allgemeinen eine Funktionalität von maximal 2 auf, wobei durch 30 Verwendung von Verzweigungsreagenzien wiederum höhere Funktionalitäten eingestellt werden können.
- Als Härter geeignet sind ferner auch die Umsetzungsprodukte von Bisphenolen mit Epoxidharzen vom Novolak-Typ. Bevorzugt werden diese Härter durch 35 Umsetzen des Epoxidharzes mit dem Bisphenol im Gewichtsverhältnis von 0,5 bis 2 in Gegenwart eines geeigneten Katalysators erhalten.

- 5 Geeignet sind beispielsweise die in der DE-PS 23 12 409 in Spalte 5, Zeile 2 bis Spalte 6, Zeile 55 beschriebenen phenolischen Härter. Diese Polyphenole entsprechen den folgenden allgemeinen Formeln



5 in denen A ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1-6 C-Atomen oder die Reste X ein Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen n, einen mittleren Wert von 1 bis 9, bevorzugt 2 bis 7 und y einen Wert von 0 oder 1 annimmt.

10 Eingesetzt werden können ferner auch die in der DE-OS 30 27 140 beschriebenen phenolischen Härter.

Selbstverständlich sind auch mit Verzweigungsreagenzien modifizierte Härter und/oder flexibilisierte Härter geeignet. Ferner können auch Mischungen von verschiedenen der genannten Härter eingesetzt werden. Bevorzugt werden 15 dabei FDA-zugelassene Härter eingesetzt.

Die Epoxidharzkomponente A wird in den erfindungsgemäßen Pulverlacken üblicherweise in einer Menge von 29 bis 80 Gew.-%, bevorzugt von 39 bis 60 Gew.-%, bevorzugt von 39 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf das 20 Gesamtgewicht des Pulverlacks, eingesetzt.

Die Härterkomponente B wird in den erfindungsgemäßen Pulverlacken üblicherweise in einer Menge von 10 bis 50 Gew.-%, bevorzugt von 15 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Pulverlacks, eingesetzt.

25 Als weitere Komponente enthalten die erfindungsgemäßen Pulverlacke mindestens einen Härtungskatalysator, üblicherweise in einer Menge von 0,01 bis 5,0 Gew.-%, bevorzugt von 0,05 bis 2,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Pulverlacks.

30 Vorteilhafterweise ist der Katalysator Imidazol, 2-Methylimidazol, Ethyltriphenylphosphoniumchlorid oder ein anderes Salz desselben, ein Chinolinderivat, wie beispielsweise in der EP-B-10805 beschrieben, ein primäres, sekundäres oder tertiäres Aminophenol, Aluminiumacetylacetonat 35 oder ein Toluolsulfonsäuresalz oder eine Mischung aus verschiedenen der genannten Katalysatoren.

- 5 Üblicherweise enthalten die im Handel erhältlichen hydroxylgruppenhaltigen Härter bereits einen Härtungskatalysator.

Beispiele für derartige handelsübliche hydroxylgruppenhaltige Härter, die bevorzugt eingesetzt werden, sind die unter den folgenden Namen im Handel
10 erhältlichen Produkte: D.E.H.R 81, D.E.H.R 82 und D.E.H.R 84 der Firma Dow, Härter XB 3082 der Firma Ciba Geigy und Epikure® 169 und 171 der Firma Shell-Chemie.

15 Die in den erfindungsgemäßen Pulverlacken eingesetzten Polyester (Komponente C) weisen eine Säurezahl von 25 bis 120 mg KOH/g, bevorzugt 30 bis 90 mg KOH/g und besonders bevorzugt 60 bis 90 mg KOH/g sowie eine OH-Zahl von mindestens 10 mg KOH/g, bevorzugt von mindestens 15 mg KOH/g und bevorzugt kleiner gleich 30 mg KOH/g auf. Bevorzugt werden Polyester mit einer Funktionalität ≥ 2 eingesetzt. Die zahlenmittleren
20 Molekulargewichte der Polyester liegen im allgemeinen zwischen 1000 und 10000, bevorzugt zwischen 1500 und 5000. Bevorzugt werden FDA-zugelassene (FDA: Food and Drug Administration) Polyester eingesetzt.

25 Die carboxylgruppen- und hydroxylgruppenhaltigen Polyester sind dabei nach den üblichen Methoden (vgl. z.B. Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band 14/2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1961) herstellbar.

30 Als Carbonsäurekomponente zur Herstellung der Polyester sind aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Di- und Polycarbonsäuren geeignet, wie z.B. Phthalsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Trimelliithsäure, Pyromelliithsäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Pimelinsäure, Suberinsäure, Acelainsäure, Sebacinsäure u.ä.. Die Säuren können dabei auch in Form ihrer veresterungsfähigen Derivate (z.B. Anhydride) oder ihrer umesterungsfähigen
35 Derivate (z.B. Dimethylester) eingesetzt werden.

Als Alkoholkomponente zur Herstellung der Polyester sind die üblicherweise eingesetzten Di- und/oder Polyole geeignet, z.B. Ethylenglykol, Propandiol-1,2

10

- 5 und -1,3, Butandiole, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol, 1,4-Dimethylolcyclohexan, Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Ditrimethylolpropan, Diglycerin u.ä.. Die so erhaltenen Polyester können dabei einzeln oder als Mischung verschiedener Polyester eingesetzt werden.
- 10 Außerdem können die festen Pulverlacke ggf. noch Hilfsmittel und Additive enthalten. Beispiele hierfür sind Verlaufsmittel, Antioxidantien, Radikalfänger, Rieselhilfen und Entgasungsmittel, wie beispielsweise Benzoin.
- 15 Weiterhin können die erfindungsgemäßen Pulverlacke noch 0 bis 55 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 25 Gew.-%, Füllstoffe enthalten. Bevorzugt werden FDA-zugelassene Füllstoffe eingesetzt. Im allgemeinen werden anorganische Füllstoffe, beispielsweise Titandioxid, wie z.B. Kronos 2160 der Firma Kronos Titan, Rutil R 902 der Firma Du Pont und RC 566 der Firma Sachtleben,
- 20 Bariumsulfat und Füllstoffe auf Silikat-Basis, wie z.B. Talkum, Kaolin, Magnesiumaluminumsilikate, Glimmer u.ä. eingesetzt. Bevorzugt werden Titandioxid und Füllstoffe vom Quarzsand-Typ eingesetzt.
- Außerdem können die erfindungsgemäßen Pulverlacke ggf. noch 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Pulverlacks, weitere Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten. Beispiele hierfür sind Verlaufsmittel, Rieselhilfen, Entlüftungsmittel, wie z.B. Benzoin, Pigmente o.ä..
- 25 Als weiteren wesentlichen Bestandteil enthält die wässrige Komponente B der Pulverlackdispersion wenigstens einen nicht-ionischen oder anionischen Verdicker a).
- 30 Bevorzugt als nicht-ionischen Verdicker a) werden nicht-ionische Assoziativ-Verdicker a) eingesetzt.
- Strukturmerkmale solcher Assoziativ-Verdicker a) sind:
- 35 aa) ein hydrophiles Gerüst, das eine ausreichende Wasserlöslichkeit sicherstellt und

- 5 ab) hydrophobe Gruppen, die zu einer assoziativen Wechselwirkung im wäßrigen Medium fähig sind.

Als hydrophobe Gruppen werden beispielsweise langkettige Alkylreste, wie z.B. Dodecyl-, Hexadecyl- oder Octadecyl-Reste, oder Alkarylreste, wie z.B. Octyl-phenyl- oder Nonylphenyl-Reste eingesetzt.

10 Als hydrophile Gerüste werden vorzugsweise Polyacrylate, Celluloseether oder besonders bevorzugt Polyurethane eingesetzt, die die hydrophoben Gruppen als Polymerbausteine enthalten.

Ganz besonders bevorzugt sind als hydrophile Gerüste Polyurethane, die Polyetherketten als Bausteine enthalten, vorzugsweise aus Polyethylenoxid.

15 Bei der Synthese solcher Polyetherpolyurethane dienen die Di- und oder Polyisocyanate, bevorzugt aliphatische Diisocyanate, besonders bevorzugt 1,6-Hexamethylendiisocyanat, das ggf. Alkyesubstituenten aufweist, zur Verknüpfung der Hydroxylgruppen-terminierten Polyetherbausteine

20 untereinander und zur Verknüpfung der Polyetherbausteine mit den hydrophoben Endgruppenbausteinen, die beispielsweise monofunktionelle Alkohole und/oder Amine mit den schon genannten langkettigen Alkylresten oder Aralkylresten sein können.

25 Für Anwendungszwecke, bei denen die Beschichtung in direkten Kontakt zu Lebensmitteln kommt, werden nur FDA-zugelassene Verdicker auf Acrylat- oder Cellulose-Basis eingesetzt.

Die Herstellung der festen Pulverlacke erfolgt nach bekannten Methoden (vgl.

30 z.B. Produkt-Information der Firma BASF Lacke + Farben AG, "Pulverlacke", 1990) durch Homogenisieren und Dispergieren, beispielsweise mittels eines Extruders, Schneckenkneters u.ä.. Nach Herstellung der Pulverlacke werden diese durch Vermahlen und ggf. durch Sichten und Sieben für die Dispergierung vorbereitet.

35 Aus dem Pulver kann anschließend mit einer wäßrigen Komponente II durch Naßvermahlung oder durch Einrühren von trocken vermahlenem Pulverlack die

5 wäßrige Pulverklarlackdispersion hergestellt werden. Besonders bevorzugt wird die Naßvermahlung.

Die vorliegende Erfindung betrifft demgemäß auch ein Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Pulverlackdispersion für die Beschichtung von
10 Verpackungsbehältern, bei dem eine wäßrige Dispersion aus einer festen, pulverförmigen Komponente I und wäßrigen Komponente II hergestellt wird, wobei die Komponente I ein Pulverlack ist,

15 1) der

- A) mindestens ein Epoxidharz mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 300 bis 5500 und
- B) mindestens einen Härter mit mehr als einer phenolischen Hydroxylgruppe pro Molekül und einem Hydroxyl-Äquivalentgewicht, bezogen auf phenolische OH-Gruppen, von 100 bis 500, vorzugsweise 200 bis 300 enthält oder
- C) mindestens einen Polyester mit einer Säurezahl von 25 bis 120 mg KOH/g und einer OH-Zahl >10 mg KOH/g und
- D) mindestens ein Epoxidharz mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 400 bis 3000 enthält und

20 2) der ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, pulverlacktypische Additive wie Entgasungsmittel, Verlaufsmittel, Radikalfänger, Antioxidantien enthält
25 und

30 wobei die Komponente II der wäßrige Anteil der Dispersion ist, der

- 1) wenigstens einen nicht-ionischen, vorzugsweise einen nicht-ionischen Assoziativ-Verdicker, oder einen anionischen Verdicker und
- 2) ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, Entschäumungsmittel, Netzmittel, Dispersionshilfsmittel, vorzugsweise carboxylgruppenhaltige Dispergiemittel, Antioxidantien, Biozide, geringe Mengen Lösemittel,

- 5 Verlaufsmittel, Neutralisierungsmittel, vorzugsweise Amine und/oder
Wasserrückhaltemittel enthält,
- 10 die aus den Komponenten I und II hergestellte Dispersion unter Einhaltung einer
Temperatur von 0 bis 50 °C, vorzugsweise 5 bis 30 °C vermahlen und
10 der pH-Wert der Dispersion auf 4 bis 10 vorzugsweise 5 bis 9 eingestellt wird.
- 15 Die mittlere Korngröße liegt zwischen 1 und 20 µm, vorzugsweise unter 20 µm.
Besonders bevorzugt bei 2 bis 12 µm. Der Festkörpergehalt der wäßrigen
15 Pulverklarlackdispersion liegt zwischen 10 und 50 %, vorzugsweise 20 bis 40 %.
Die Glastemperatur des Pulverlacks beträgt 20 bis 70 °C, vorzugsweise 30 bis
60 °C.
- 20 Der Dispersion können vor oder nach der Naßvermahlung bzw. dem Eintragen
des trockenen Pulverlackes in die wäßrige Komponente II 0 bis 5 Gew.% eines
Entschäumergemisches, eines Ammonium und/oder Alkalosalzes, eines
carboxylfunktionellen oder nichtionischen Dispergierhilfsmittels, Netzmittels
und/oder Verdickergemisches sowie der anderen Additive zugesetzt werden.
Vorzugsweise werden erfindungsgemäß Entschäumer, Dispergierhilfs-, Netz-
25 und/oder Verdickungsmittel zunächst in Wasser dispergiert. Dann werden kleine
Portionen des Pulverklarlackes eingerührt. Anschließend werden noch einmal
Entschäumer, Dispergierhilfs-, Verdickungs- und Netzmittel eindispergiert.
Abschließend wird nochmals in kleinen Portionen Pulverklarlack eingerührt.
- 30 Die Einstellung des pH-Wertes erfolgt erfindungsgemäß vorzugsweise mit
Ammoniak oder Aminen. Der pH-Wert kann hierbei zunächst ansteigen, daß
eine stark basische Dispersion entsteht. Der pH-Wert fällt jedoch innerhalb
mehrerer Stunden oder Tage wieder auf die oben angeführten Werte.
- 35 Die erfindungsgemäße Pulverklarlackdispersion lässt sich als Überzug von Ver-
packungsbehältern verwenden.

- 5 Die Verpackungsbehälter, die mit den erfindungsgemäßen Pulverlacken beschichtet werden, können aus den unterschiedlichsten Materialien bestehen, unterschiedlichste Größen und Formen aufweisen sowie nach verschiedenen Verfahren hergestellt worden sein. Insbesondere werden aber mit den erfindungsgemäßen Pulverlackdispersionen metallische Behälter beschichtet.
- 10 Diese Metallbehälter können dadurch hergestellt worden sein, daß zunächst Metallblech gerollt und dann durch Umkanten verbunden wurde. An dem so entstandenen Zylinder können dann die Endstücke befestigt werden. Die erfindungsgemäßen Pulverlacke werden sowohl für die Abdeckung der Schweißnaht als auch für die Innenbeschichtung der Dosenrumpfe, die im
- 15 allgemeinen bereits einen Boden haben, eingesetzt. Ferner können auch tiefgezogene Metallbehälter innen mit den erfindungsgemäßen Pulverlacken beschichtet werden. Selbstverständlich sind die Pulverlacke aber auch für die Beschichtung von Dosendeckeln und Dosenböden geeignet.
- 20 Die Verpackungsbehälter können aus den unterschiedlichsten Materialien bestehen, wie beispielsweise Aluminium, Schwarzblech, Weißblech und verschiedene Eisenlegierungen, die ggf. mit einer Passivierungsschicht auf Basis von Nickel-, Chrom- und Zinnverbindungen versehen sind. Behälter dieser Art werden üblicherweise als Behälter für Nahrungsmittel und Getränke
- 25 verwendet, etwa für Bier, Säfte, Limonaden, Suppen, Gemüse, Fleischgerichte, Fischgerichte, Gemüse, aber auch z.B. für Tierfutter.
Die Applikation erfolgt nach bekannten Methoden, wie sie bei Flüssiglacken eingesetzt werden.
- 30 Für die Innenbeschichtung der Verpackungsbehälter werden die Pulverlack-Dispersionen üblicherweise in einer Schichtdicke $\leq 15 \mu\text{m}$, bevorzugt von 10 bis 14 μm aufgebracht. Selbst bei diesen geringen Schichtdicken erfüllen die Beschichtungen die üblicherweise an derartige Filme gestellten Anforderungen. Selbstverständlich können die Pulverlack-Dispersionen aber auch in höheren
- 35 Schichtdicken aufgebracht werden.

5 Patentansprüche

1. Wässrige Pulverlackdispersion auf der Basis von Epoxidharzen und phenolischen Härtern oder carboxylgruppenhaltigen Polyestern für die Beschichtung von Verpackungsbehältern, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer festen, pulverförmigen Komponente I und einer wässrigen Komponente II besteht,
wobei die Komponente I ein Pulverlack ist,

10

15
1) der

15

- A) mindestens ein Epoxidharz mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 300 bis 5500 und
- B) mindestens einen Härter mit mehr als einer phenolischen Hydroxylgruppe pro Molekül und einem Hydroxyl-Äquivalentgewicht, bezogen auf phenolische OH-Gruppen, von 100 bis 500, vorzugsweise 200 bis 300 oder
- C) mindestens einen Polyester mit einer Säurezahl von 25 bis 120 mg KOH/g und einer OH-Zahl >10 mg KOH/g und
- D) mindestens ein Epoxidharz mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 400 bis 3000 enthält und

20

- 2) der ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, pulverlacktypische Additive wie Entgasungsmittel, Verlaufsmittel, Radikalfänger, Antioxidantien enthält und

25

wobei die Komponente II der wässrige Anteil der Dispersion ist, der

30

- 1) wenigstens einen nicht-ionischen oder anionischen Verdicker und
- 2) ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, Entschäumungsmittel, Netzmittel, Dispersionshilfsmittel, vorzugsweise carboxylgruppenhaltige Dispergiermittel, Antioxidantien, Biozide, geringe Mengen Lösemittel, Verlaufsmittel, Neutralisierungsmittel, vorzugsweise Amine und/oder Wasserrückhaltemittel enthält.

35

5

2. Wässrige Pulverlackdispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen pH-Wert zwischen 4 und 10, vorzugsweise 5 bis 9, eine Glastemperatur von 20 bis 70 °C, vorzugsweise 30 bis 60 °C und einen Festkörpergehalt von 10 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 % aufweist.

10

3. Wässrige Pulverlackdispersion nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Pulverlack eine derartige Komgrößenverteilung aufweist, daß die mittlere Teilchengröße der Pulverlackteilchen zwischen 3 und 12 µm liegt.

15

4. Wässrige Pulverlackdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Pulverlack als Komponente A oder D Epoxidharze auf Basis Bisphenol-A und/oder Bisphenol-F, vorzugsweise mit einem Epoxidäquivalent-Gewicht von 500 bis 2000 und/oder Epoxidharze vom Novolak-Typ, vorzugsweise mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 500 bis 1000 enthält.

20

5. Wässrige Pulverlackdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Pulverlack als Komponente B einen Härter mit 1,8 bis 4, vorzugsweise 1,8 bis 2,2 phenolischen Hydroxylgruppen pro Molekül enthält.

25

6. Wässrige Pulverlackdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Pulverlack als Komponente B einen Härter auf Basis Bisphenol-A und/oder Bisphenol-F enthält.

30

7. Wässrige Pulverlackdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Pulverlack

35

- A) 29 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Pulverlacks, der Epoxidharzkomponente A und
B) 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Pulverlacks, der Härterkomponente B oder

- 5 C) 19 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Pulverlacks,
 der Polyesterkomponente C und
D) 19 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Pulverlacks,
 der Epoxidharzkomponente D
 enthält.
- 10 8. Wässrige Pulverklarlackdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
 dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B als nicht-ionischen
 Verdicker a) mindestens einen nicht-ionischen Assoziativ-Verdicker enthält
 der als Strukturmerkmale:
15 aa) ein hydrophiles Gerüst und
 ab) hydrophobe Gruppen, die zu einer assoziativen Wechselwirkung im
 wässrigen Medium fähig sind,
 enthält
- 20 9. Wässrige Pulverklarlackdispersion nach Anspruch 8,
 dadurch gekennzeichnet, daß der nicht-ionische Assoziativ-Verdicker a) als
 hydrophiles Gerüst aa) Polyurethanketten enthält.
- 25 10. Wässrige Pulverklarlackdispersion nach Anspruch 9,
 dadurch gekennzeichnet, daß der nicht-ionische Assoziativ-Verdicker a) als
 hydrophiles Gerüst aa) Polyurethanketten mit Polyetherbausteinen enthält
- 30 11. Wässrige Pulverlackdispersion für die Schweißnahtabdeckung von
 Verpackungsbehältern auf der Basis von Epoxidharzen und
 carboxylgruppen-haltigen Polyestern nach einem der Ansprüche 1 bis 10,
 dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer festen, pulverförmigen
 Komponente I und einer wässrigen Komponente II besteht, wobei die
 Komponente I ein Pulverlack ist,
- 35 1) der als Komponente C mindestens einen Polyester mit einer Säurezahl
 von 25 bis 120 mg KOH/g, vorzugsweise 30 bis 90 mg KOH/g und einer
 OH-Zahl >10 mg KOH/g, vorzugsweise 15 bis 30 mg KOH/g und

18

- 5 als Komponente D mindestens ein Epoxidharz mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 400 bis 3000, vorzugsweise 600 bis 900 enthält und
- 10 2) der ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, pulverlacktypische Additive wie Entgasungsmittel, Verlaufsmittel, Radikalfänger, Antioxidantien enthält,
- 15 und wobei die Komponente II der wäßrige Anteil der Dispersion ist, der
- 20 1) wenigstens einen nicht-ionischen oder anionischen Verdicker und
2) ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, Entschäumungsmittel, Netzmittel, Dispersionshilfsmittel, vorzugsweise carboxylgruppenhaltige Dispergiertmittel, Antioxidantien, Biozide, geringe Mengen Lösemittel, Verlaufsmittel, Neutralisierungsmittel, vorzugsweise Amine und/oder Wassertückhaltemittel enthält.
- 25 12. Wäßrige Pulverlackdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß er als Komponente C Polyester auf Basis Terephthal- und/oder Trimellithsäure und Ethylenglykol und/oder Neopentylglykol enthält.
- 30 13. Verfahren zur Herstellung der wäßrigen Pulverlackdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß
- 35 - eine wäßrige Dispersion aus einer festen, pulverförmigen Komponente I und wäßrigen Komponente II hergestellt,
- wobei die Komponente I ein Pulverlack ist,
- 1) der
- 35 A) mindestens ein Epoxidharz mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 300 bis 5500 und
 B) mindestens einen Härter mit mehr als einer phenolischen Hydroxylgruppe pro Molekül und einem Hydroxyl-Äquivalentgewicht,

19

- 5 bezogen auf phenolische OH-Gruppen, von 100 bis 500,
vorzugsweise 200 bis 300 enthält oder
C) mindestens einen Polyester mit einer Säurezahl von 25 bis 120 mg
KOH/g und einer OH-Zahl >10 mg KOH/g und
D) mindestens ein Epoxidharz mit einem Epoxidäquivalentgewicht von
10 400 bis 3000 enthält und

2) der ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, pulverlacktypische Additive wie
Entgasungsmittel, Verlaufsmittel, Radikalfänger, Antioxidantien
enthält und
15 wobei die Komponente II eine wäßrige Dispersion ist, die

1) wenigstens einen nicht-ionischen oder anionischen Verdicker und
2) ggf. Katalysatoren, Hilfsstoffe, Entschäumungsmittel, Netzmittel,
20 Dispersionshilfsmittel, vorzugsweise carboxylgruppenhaltige
Dispergiermittel, Antioxidantien, Biozide, geringe Mengen Lösemittel,
Verlaufsmittel, Neutralisierungsmittel, vorzugsweise Amine und/oder
Wasserrückhaltemittel enthält,

25 - die aus den Komponenten I und II hergestellte Dispersion unter
Einhaltung einer Temperatur von 0 bis 50 °C, vorzugsweise 5 bis 30 °C
vermahlen

und
30 - der pH-Wert der Dispersion auf 4 bis 10, vorzugsweise 5 bis 9 eingestellt
wird.

35 14. Verfahren zur Beschichtung von Verpackungsbehältern, dadurch
gekennzeichnet, daß eine wäßrige Pulverlackdispersion nach einem der
Ansprüche 1 bis 12 mit einer Schichtdicke <15 µm aufgebracht wird.

20

- 5 15. Verwendung der Pulvertacke nach einem der Ansprüche 1 bis 3 oder 6 bis 12 zur Innenbeschichtung von Verpackungsbehältern.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 96/02619

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C09D163/00 C09D5/02 C09D5/03 C09D167/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US,A,5 387 625 (PAREKH G.G. ET AL) 7 February 1995 see examples 3,11 see column 12, line 35 - line 57 see column 10, line 6 - line 12 ---	1,2,4-6, 8,13
Y	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 79-67105b(37) XP002019352 & JP,A,54 099 135 (DAINIPPON TORYO KK) see abstract ---	1,2,4-6, 8,13
A	EP,A,0 119 164 (VERNICOLOR AG) 19 September 1984 cited in the application see claims 1-4 see page 6, line 25 - page 7, line 3 ---	1-13 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 November 1996

Date of mailing of the international search report

06.12.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

O'Sullivan, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 96/02619

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,5 378 756 (THIES U. ET AL) 3 January 1995 see claim 1 ---	1,9,10
A	WO,A,92 10551 (BASF AG) 25 June 1992 see claim 1 ---	1-13
A	US,A,5 043 401 (KUNIMITSU MATSUZAKI) 27 August 1991 see claims 1-3 ---	1-13
A	GB,A,1 521 354 (REED INTERNATIONAL LTD.) 16 August 1978 see example 2 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Application No.

PCT/EP 96/02619

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
US-A-5387625	07-02-95	NONE			
EP-A-0119164	19-09-84	DE-A- 3472264 US-A- 4549000 US-A- 4604308		28-07-88 22-10-85 05-08-86	
US-A-5378756	03-01-95	DE-A- 4310702 CA-A- 2120224 EP-A- 0618243 JP-A- 6340805		06-10-94 02-10-94 05-10-94 13-12-94	
WO-A-9210551	25-06-92	DE-A- 4038681 AT-T- 117713 CA-A- 2096643 CA-A- 2154863 DE-D- 59104444 EP-A- 0560792 ES-T- 2070520 IE-B- 65595		11-06-92 15-02-95 06-06-92 06-06-92 09-03-95 22-09-93 01-06-95 01-11-95	
US-A-5043401	27-08-91	JP-A- 2102274 JP-B- 7010958 CA-A- 2000300		13-04-90 08-02-95 07-04-90	
GB-A-1521354	16-08-78	NONE			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/02619

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C09D163/00 C09D5/02 C09D5/03 C09D167/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprässtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprässtoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US,A,5 387 625 (PAREKH G.G. ET AL) 7.Februar 1995 siehe Beispiele 3,11 siehe Spalte 12, Zeile 35 - Zeile 57 siehe Spalte 10, Zeile 6 - Zeile 12 ---	1,2,4-6, 8,13
Y	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 79-67105b(37) XP002019352 & JP,A,54 099 135 (DAINIPPON TORYO KK) siehe Zusammenfassung ---	1,2,4-6, 8,13
A	EP,A,0 119 164 (VERNICOLOR AG) 19.September 1984 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-4 siehe Seite 6, Zeile 25 - Seite 7, Zeile 3 ---	1-13
		-/-



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25.November 1996

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06.12.96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

O'Sullivan, T

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/02619

C(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US,A,5 378 756 (THIES U. ET AL) 3.Januar 1995 siehe Anspruch 1 ---	1,9,10
A	WO,A,92 10551 (BASF AG) 25.Juni 1992 siehe Anspruch 1 ---	1-13
A	US,A,5 043 401 (KUNITATSU MATSUZAKI) 27.August 1991 siehe Ansprüche 1-3 ---	1-13
A	GB,A,1 521 354 (REED INTERNATIONAL LTD.) 16.August 1978 siehe Beispiel 2 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/02619

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-5387625	07-02-95	KEINE	
EP-A-0119164	19-09-84	DE-A- 3472264 US-A- 4549000 US-A- 4604308	28-07-88 22-10-85 05-08-86
US-A-5378756	03-01-95	DE-A- 4310702 CA-A- 2120224 EP-A- 0618243 JP-A- 6340805	06-10-94 02-10-94 05-10-94 13-12-94
WO-A-9210551	25-06-92	DE-A- 4038681 AT-T- 117713 CA-A- 2096643 CA-A- 2154863 DE-D- 59104444 EP-A- 0560792 ES-T- 2070520 IE-B- 65595	11-06-92 15-02-95 06-06-92 06-06-92 09-03-95 22-09-93 01-06-95 01-11-95
US-A-5043401	27-08-91	JP-A- 2102274 JP-B- 7010958 CA-A- 2000300	13-04-90 08-02-95 07-04-90
GB-A-1521354	16-08-78	KEINE	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.